



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Proyecto de Tesis de Licenciatura

“Estudio Sistemático de la Adsorción Física en Mezclas Ternarias de Fluidos Modelo.”

Para Obtener el Título
de Licenciatura en Física

Presenta:

David Herrera Pérez

Bajo la Codirección de:

Dr. Jorge López Lemus

Dr. Benjamín Ibarra Tandí

Toluca, México

17 de Septiembre de 2013

Índice general

Introducción	7
Objetivos	9
1. El Fenómeno de Adsorción	11
1.1. Clasificación de adsorción	11
1.1.1. Adsorción química	11
1.1.2. Adsorción física	12
1.2. Aplicaciones	16
2. Propiedades Interfaciales y Modelos de Potencial	19
2.1. Propiedades interfaciales	19
2.1.1. Tensión superficial	19
2.1.2. Presión de vapor	20
2.2. Modelos de potencial	22
2.2.1. Potenciales efectivos	22
2.2.2. Potencial de Morse	25
3. Metodología de Simulación	29
3.1. Simulación molecular	29
3.2. Dinámica molecular	29
3.2.1. Ensamblés	33
3.2.2. Condiciones de frontera	34
3.2.3. Algoritmos y unidades reducidas	36
4. Resultados	39
4.1. Detalles de la simulación	39
4.2. Efecto de la energía atractiva	41
4.3. Efecto de la temperatura	47

Conclusiones y Perspectivas	51
Bibliografía	53

Índice de figuras

1.1. Quemisorción mediante la creación de puentes de hidrógeno	12
1.2. Diagrama sobre el fenómeno de adsorción física	13
1.3. Perfil de la densidad para un componente	14
1.4. Exceso de superficie para un sistema binario	15
1.5. Diagrama para el proceso de endulzamiento del gas	17
1.6. Extracción de petróleo mediante inyección de CO ₂	18
2.1. Tensión superficial	20
2.2. Presión de vapor	21
2.3. Potencial de Morse	25
2.4. Potencial de Morse vs Morse modificado	26
3.1. Condición de mínima imagen	35
4.1. Perfiles de la densidad, <i>caso 1</i>	41
4.2. Perfiles de la densidad, <i>caso 2</i>	42
4.3. Adsorción relativa vs concentración en el líquido	42
4.4. Tensión superficial vs concentración en el líquido	43
4.5. Presión de vapor vs concentración en el líquido	44
4.6. Presión de vapor vs tensión superficial	44
4.7. Adsorción para los sistemas a diferentes energías	45
4.8. Tensión superficial vs concentración en el líquido	46
4.9. Presión de vapor vs concentración en el líquido	46
4.10. Perfil de la densidad para el mismo sistema a dos temperaturas distintas	47
4.11. Adsorción relativa vs concentración en el líquido, a diferentes tempe- raturas	48
4.12. Tensión superficial vs concentración en el líquido, a diferentes tempe- raturas	48

4.13. Presión de vapor vs concentración en el líquido, a diferentes temperaturas	49
--	----

Introducción

El estudio de propiedades interfaciales en mezclas ha sido ampliamente documentado para algunos casos representativos[1], por ejemplo desde la perspectiva teórica existen los estudios basados en el campo promedio de Widom para una mezcla binaria de argón-kriptón[2][3], o usando teoría de campo promedio y resultados experimentales, por ejemplo para la mezcla kriptón-etano[4][5]. Desde la perspectiva de las simulaciones numéricas se han analizado mezclas como $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$, mezclas de alcohol y agua entre otras [6][7].

Para el caso de mezclas multicomponente hay poca información disponible donde se haga un estudio sistemático de propiedades interfaciales tales como la presión de vapor y la tensión superficial.

El presente trabajo toma en cuenta la problemática de representar sistemas compuestos por mezclas ternarias, donde para cada sistema existen tres juegos de parámetros (uno por cada especie de la mezcla) que son independientes entre si; determinar los valores a utilizar es una de las problemáticas más notables, por lo que se decidió hacer un estudio variando de forma sistemática algunos de estos parámetros, obteniendo de este modo sistemas que consideramos representativos. Es importante hacer notar que debido a la gran cantidad de sistemas que se pueden representar en la mezcla ternaria, solo nos enfocaremos en una pequeña porción de los mismos

En el capítulo uno definimos el fenómeno de adsorción física, sus principales características y componentes, así como algunos estudios sobre sus propiedades y principales teorías. Asimismo, daremos una explicación sobre su relevancia para esta tesis y algunas de sus aplicaciones más notables.

El capítulo dos está dedicado al estudio de la tensión superficial y la presión de vapor, sus definiciones, los métodos empleados para calcularlas y su importancia, posteriormente nos centramos en el estudio del modelo de potencial que usaremos para estudiar los sistema de interés, sus propiedades termofísicas y los beneficios de emplear modelos como este, así como algunas limitaciones y desventajas.

El capítulo tres esta dedicado a las simulaciones moleculares, que son la herramienta central que utilizaremos para estudiar el problema propuesto en este trabajo de tesis,

la esencia de las simulaciones moleculares, en particular la dinámica molecular, los detalles técnicos sobre su funcionamiento, cómo representar cantidades físicas y lo relativo sobre su implementación, al igual que los problemas implícitos al representar sistemas basados en esquemas de este tipo.

En el capítulo cuatro mostramos un resumen con los resultados más importantes que se obtuvieron durante la realización de esta tesis, los detalles de cada simulación así como los parámetros moleculares que variamos de forma sistemática, y las principales gráficas que muestran a detalle los resultados recopilados.

Finalmente mostramos las conclusiones y perspectivas, las cuales contienen un análisis de los resultados encontrados en el capítulo cuatro, así como una visión sobre las posibilidades para futuras investigaciones afines que consideramos relevantes y de interés.

Objetivos

Objetivos Generales

Desarrollar simulaciones numéricas de dinámica molecular en el ensamble canónico que nos permitan estudiar como la adsorción física y propiedades interfaciales tales como la tensión superficial y la presión de vapor se ven afectadas cuando cambiamos de manera sistemática el tamaño, la energía de atracción y la dureza-suavidad de las especies presentes en una mezcla ternaria compuesta por moléculas modelo. Adicionalmente se estudiará el efecto de la temperatura sobre las propiedades termofísicas mencionadas antes.

Objetivos Específicos

Dado los tiempos de cómputo requeridos para este tipo de simulaciones hemos acotado el presente proyecto de tesis a los siguientes objetivos particulares:

Para una mezcla ternaria cuyas especies tienen el mismo grado de dureza y los mismos tamaños, estudiamos el efecto de la energía atractiva sobre los perfiles de la densidad, la adsorción física, la tensión superficial y la presión de vapor. Los casos considerados fueron los siguientes:

1. $\epsilon_1^* = 1$, $\epsilon_2^* = 0,5$ y $\epsilon_3^* = 0,5$

2. $\epsilon_1^* = 1$, $\epsilon_2^* = 0,5$ y $\epsilon_3^* = 0,3$

donde el subíndice indica la energía atractiva de la correspondiente especie en la mezcla. Las simulaciones fueron desarrolladas para dos temperaturas en unidades reducidas: $T^* = 0,6$ y $0,7$.

Capítulo 1

El Fenómeno de Adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial que puede ocurrir en mezclas de varios componentes que forman interfases, donde una de las especies aumenta su concentración, respecto a su densidad en el “bulto” cerca de la interfase, esto es similar a que las moléculas se “peguen” a la interfase. Para que exista el fenómeno de adsorción se deben tener por lo menos dos componentes, el caso más sencillo lo tenemos para una mezcla binaria en donde una de las componentes se adsorbe sobre la otra; la componente que se adsorbe se conoce como *adsorbato*, y la componente sobre el que se adsorbe es llamada *adsorbente*. En mezclas que no son binarias, uno o más componentes pueden adsorberse, por lo que es necesario determinar parámetros que permitan cuantificar la adsorción de las diferentes especies.

La adsorción puede darse en condiciones diversas, si las moléculas pueden moverse a lo largo de la interfase, se dice que el fenómeno es no localizado, y entonces las moléculas no están sujetas a una posición en particular sobre la interfase, a este fenómeno se le conoce como adsorción física o fisisorción, mientras que cuando el fenómeno es localizado, es decir, una vez que las moléculas se encuentran sobre la interfase sus posiciones se mantienen fijas mediante la creación de enlaces químicos, se le conoce como adsorción química o quemisorción. A continuación se describen las propiedades que caracterizan a cada tipo de adsorción.

1.1. Clasificación de adsorción

1.1.1. Adsorción química

En el fenómeno de adsorción química o quemisorción, las moléculas cercanas a la interfase reaccionan con esta formando enlaces químicos, por lo que una vez formado

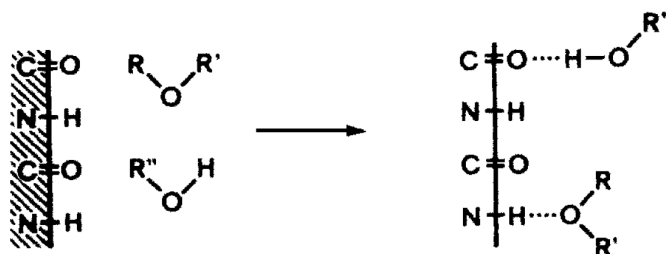


Figura 1.1: Quemisorción mediante la creación de puentes de hidrógeno

el enlace, la adsorción es localizada, y la posición de la molécula adsorbida es fija. La figura 1.1 muestra un ejemplo donde las moléculas se adsorben sobre la interfase mediante la creación de puentes de hidrógeno entre el adsorbato y adsorbente[8]. Se puede notar claramente que una vez formado el enlace químico, la posición de la molécula sobre la interfase no puede volver a modificarse.

La quemisorción puede darse a diferentes velocidades y temperaturas de reacción, siendo un proceso irreversible y en términos generales puede ser lenta o rápida, esto depende principalmente de que tipo de molécula se adsorba y de la temperatura de adsorción, ya que esta no está restringida a temperaturas cercanas a la crítica. Los procesos de quemisorción dependen de la naturaleza química de los componentes, y por lo tanto, no se puede estudiar únicamente en función de propiedades mecánicas como la superficie expuesta. Una consecuencia directa de la formación de enlaces con la interfase, es que el fenómeno de quemisorción solo puede formar mono-capas, ya que una vez adsorbida una molécula, este espacio queda restringido y no se pueden adsorber más moléculas sobre la misma zona de la interfase.

La quemisorción tiene aplicaciones industriales, especialmente en procesos de catálisis heterogénea, donde se requiere que el catalizador se encuentre en una fase diferente al reactivo, y la reacción se lleva a cabo sobre la interfase.

1.1.2. Adsorción física

En términos generales, la fisisorción es un fenómeno reversible donde se alcanza el equilibrio “muy rápido”, ocurre debido a fuerzas intermoleculares no específicas, mismas que son responsables de la condensación de vapor en líquido. Se han clasificado las fuerzas responsables para la adsorción en función de la energía potencial del sistema, cuantificando en términos generales cinco tipos de fuerzas diferentes que están ligadas a ésta, la interacción dipolo-dipolo, la interacción dipolo permanente-dipolo

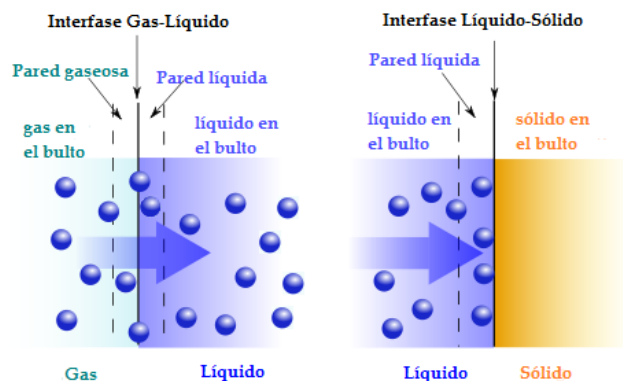


Figura 1.2: Diagrama sobre el fenómeno de adsorción física

inducido, la interacción dipolo-cuadripolo, la interacción cuadripolo-cuadripolo y la interacción entre las nubes electrónicas de las moléculas. Las cuatro primeras interacciones tienen un carácter atractivo, mientras que la quinta es de naturaleza repulsiva. Los resultados indican que principalmente son las fuerzas de cohesión de Van de Waals las que más influyen en el fenómeno, que corresponden a la interacción dipolo-dipolo y la interacción entre las nubes electrónicas, en otras palabras, la interacción dipolo-dipolo es la más importante de todas las interacciones atractivas, ya que no tiene carácter específico y existe en todo proceso de adsorción física, así como la interacción repulsiva, cuya forma cualitativa depende del sistema y la molécula en particular que se está adsorbiendo[9][10]. Adicionalmente, para que el fenómeno de adsorción física ocurra, es necesario que la temperatura del sistema esté cerca de la crítica.

La fisisorción es un fenómeno no localizado, y esto genera que las moléculas que se adsorben no estén relacionadas con un punto específico de la interfase, esto permite que estas puedan desplazarse sobre la misma. La atracción debido a las fuerzas de cohesión descritas por Van de Waals, no es la única causa de la adsorción, en particular en el caso de fisisorción de fluidos en sólidos, las fuerzas de tipo dipolo-dipolo cobran mayor importancia dependiendo de que sistema o material se quiera estudiar. La figura 1.2 muestra un ejemplo de adsorción de un gas en un líquido, y un ejemplo de adsorción de un líquido sobre un sólido.

El estudio y tratamiento de sistemas binarios fue estudiado ampliamente por Gibbs, y

después ampliado por Guggenheim y Adam [11]. Gibbs denominó exceso de superficie al cambio de concentración de una sustancia dada en el área de la interfase, primero propuso una solución donde el soluto y el solvente sufren un cambio de fase, después sugirió que el cambio de fase podía representarse de forma precisa con un perfil que cuantifica la densidad de las fases con respecto al área normal a la interfase y dividió la interfase en 2 secciones, cada una relativa a una de las fases, esto es, la primera parte de la interfase está referida a la fase vapor, y el resto de la sección se relaciona con el líquido, esta división la propuso de tal forma que para el solvente, el exceso de superficie es igual a cero. En otras palabras, el área interfacial relacionada con el líquido es igual al área interfacial del vapor; el punto donde se cumple esta sección se llama superficie divisora de Gibbs, la figura 1.3 [11] muestra un perfil de densidad para una componente.

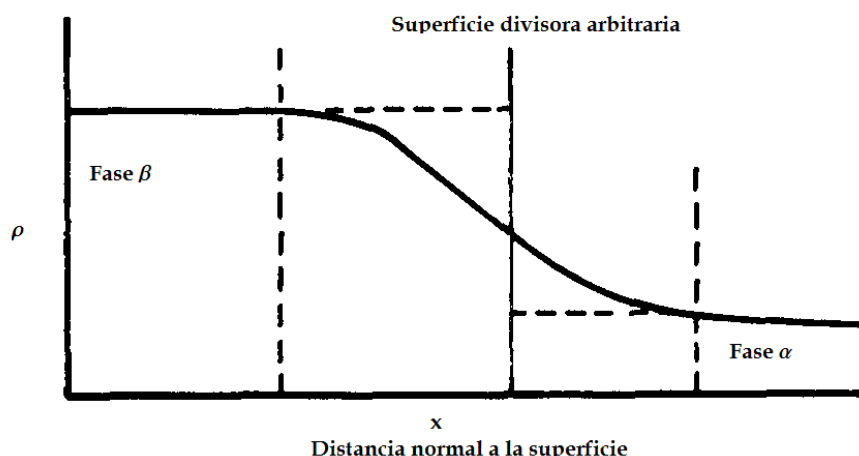


Figura 1.3: Perfil de la densidad para un componente

Lo que Gibbs inicialmente llamó exceso de superficie, está relacionado con la adsorción, ver figura 1.4, ya que cumple con las propiedades de la adsorción física cuando se estudia para el soluto, este último forma una interfase donde podemos distinguir claramente ambas fases, y el solvente puede “pegarse” a esta interfase, el exceso de superficie es un indicador de la superficie divisora de Gibbs para el solvente (la interfase S), y una medida de cuántas moléculas referidas al líquido o al vapor se encuentran en la interfase para el soluto. La suma de ambas diferencias nos da una medida de que “tantas” moléculas se adsorben, entonces, podemos usar el exceso de

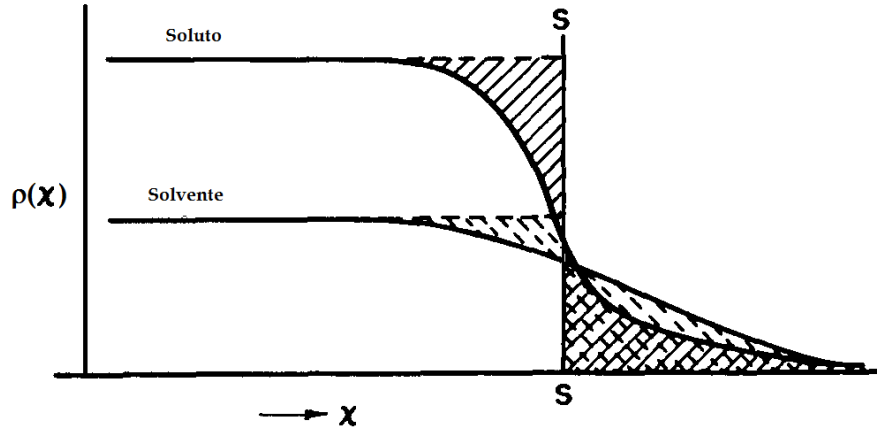


Figura 1.4: Exceso de superficie para un sistema binario

superficie para cuantificar la fisisorción, y podemos extender este estudio al caso de mezclas multicomponentes.

En esta tesis se hace un estudio de la adsorción física para un sistema de una mezcla multicomponente, donde una o más especies pueden adsorberse. En otros trabajos,[4][5] se ha estudiado el efecto del tamaño molecular y la energía atractiva, a través del potencial de interacción, sobre el fenómeno de fisisorción para el caso de una mezcla binaria, de manera que en esta investigación extendemos la misma idea para el caso de una mezcla ternaria.

La adsorción física para sistemas donde existe una interfase y varias especies, se puede cuantificar mediante la siguiente expresión:

$$\Gamma_A^B = \int_{-\infty}^{z_a} (\rho(z) - \rho_{vap}) dz + \int_{z_a}^{\infty} (\rho(z) - \rho_{liq}) dz \quad (1.1)$$

donde:

- Γ_A^B es la adsorción de la especie B sobre la especie A
- $-\infty$ es cualquier punto donde la fase vapor se encuentra en equilibrio, antes de la interfase
- ∞ es cualquier punto donde la fase líquida se encuentra en equilibrio después de la interfase
- z_a es la superficie divisora de Gibbs

- $\rho(z)$ es la densidad local en z
- ρ_{vap} es la densidad promedio en el vapor
- ρ_{liq} es la densidad promedio en el líquido

Esta expresión utiliza los parámetros que Gibbs definió para el exceso de superficie para cuantificar la adsorción, por lo que es necesario tomar en cuenta que papel toma cada especie en el fenómeno de adsorción, en el caso de la mezcla ternaria, debemos referir el perfil de la densidad a una especie que actuará como solvente para calcular la superficie divisora de Gibbs, y ya calculado este factor, la adsorción de las otras 2 especies con respecto a la que cataloguemos como solvente puede ser encontrada, sin embargo, tenemos varios casos interesantes derivados de estas definiciones. Por ejemplo, que ahora uno de los componentes tomados como soluto, sirva como solvente donde se adsorbe el otro y calcular la adsorción de estas 2 especies entre ellas; esta es una de las posibles aplicaciones del estudio de la adsorción como exceso de superficie.

1.2. Aplicaciones

La adsorción tiene una buena cantidad de aplicaciones industriales, especialmente en lo que se refiere a separación de componentes, endulzamiento del gas y recuperación de petróleo son algunas de las más comunes aplicaciones para la fisisorción, donde componentes ligeros se retiran de la mezcla mediante la inyección de gases o líquidos que actúan como filtro, retirando los contaminantes y dejando los componentes sin impurezas [4].

En el proceso de endulzamiento del gas, se utiliza un líquido como filtro, se inicia con gas natural en un estado más o menos contaminado, dependiendo de que contaminantes y en que proporciones encontremos en el gas, se determina que tipo de método usar para su purificación, por ejemplo, cuando se perciben trazas mayores a 5.6 miligramos por metro cúbico estandar (mg/Nm^3) de contaminantes, tales como H_2S , se utilizan técnicas de adsorción física en solución de aminas, usualmente mediante un proceso llamado “de Girdler” [12]. El proceso en términos generales es descrito a continuación: se hace pasar el gas por un compartimento de adsorción, donde se inyecta la solución rica en aminas a contracorriente, posteriormente se utilizan procesos físicos donde se separa el gas “dulce” del gas ácido o “amargo” (que puede ser utilizado para otros procesos industriales) y se vuelve a pasar el gas dulce por una solución, ahora pobre en aminas, se devuelve el gas al compartimento de adsorción y se separa el líquido contaminado del gas purificado. Este proceso está representado en forma esquemática en la figura 1.5

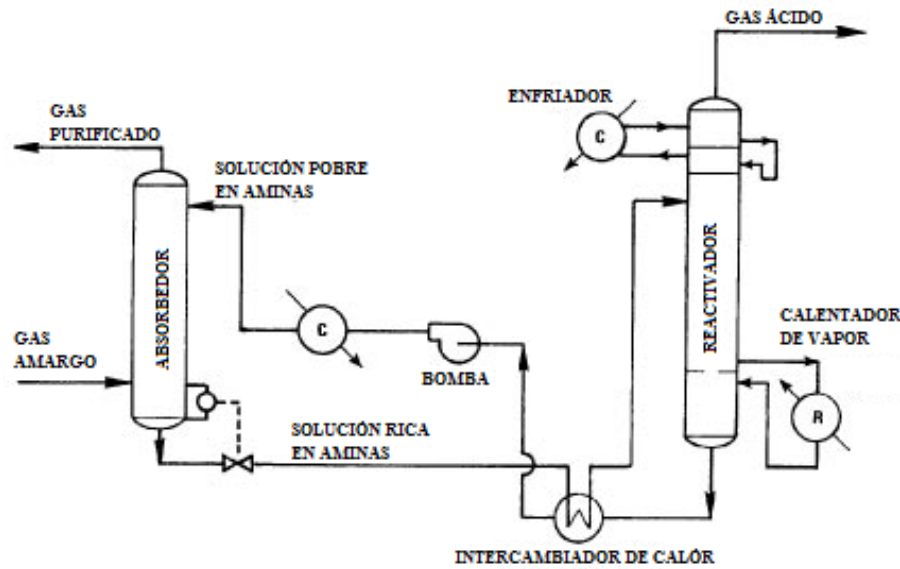


Figura 1.5: Diagrama para el proceso de endulzamiento del gas

Es importante el estudio de la adsorción física para procesos como el de Girdler ya que dependiendo del tipo de contaminantes, las técnicas de adsorción física pueden ser más o menos efectivas. En particular, se sabe que el H_2S se adsorbe satisfactoriamente en la solución de aminas, por lo que este proceso es ampliamente utilizado de forma industrial, ya que la solución elimina casi todo el H_2S y deja el gas natural libre de este contaminante.

En la recuperación intensificada de petróleo, se requieren de métodos que permitan sacar el petróleo de su reservorio o yacimiento, generalmente hay grandes cantidades de petróleo que quedan atrapadas en paredes porosas, y este es inaccesible para su extracción por medios físicos. Un método ampliamente usado para la obtención es mediante inyección de CO_2 , el cual es una excelente elección ya que es miscible con el petróleo, y relativamente barato, comparado con otros solventes que se podrían utilizar para recuperar el petróleo. Se inyecta CO_2 en el reservorio de petróleo, este se mezcla rápidamente con el CO_2 , lo que reduce la tensión superficial del petróleo y lo desplaza de los poros de la roca, mientras el CO_2 se disuelve, reduce la viscosidad del petróleo y mejora la extracción mediante otros métodos de producción[13]. En el fondo, la mezcla de petróleo y CO_2 es una solución donde el CO_2 gaseoso se mezcla con el petróleo líquido, formando una coexistencia entre ambas fases, dependiendo de que tanto se adsorba el CO_2 en la interfase con el petróleo, determinará que tanto

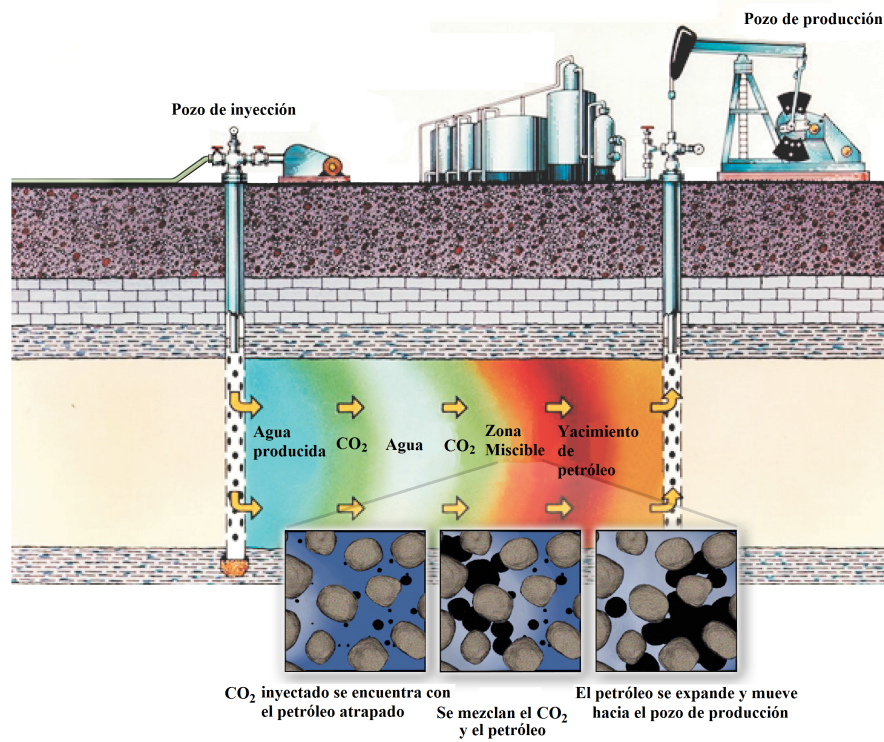


Figura 1.6: Extracción de petróleo mediante inyección de CO_2

disminuye la tensión superficial, y por lo tanto, el grado de optimización en el proceso de extracción de petróleo.

Capítulo 2

Propiedades Interfaciales y Modelos de Potencial

2.1. Propiedades interfaciales

Cuando se tiene una coexistencia de dos fases, para nuestro caso en particular fases fluidas, cierto volumen es ocupado por el líquido y el resto por la fase vapor, las fases están separadas por una frontera, que podemos imaginar como una película delgada que es completamente perpendicular a ambas fases, y es conocida como interfase. Los fenómenos que tienen lugar sobre la interfase pueden caracterizarse mediante las propiedades mecánicas de líquidos y gases, y los teoremas de la mecánica estadística, [26] en particular, en esta tesis hacemos el estudio de dos propiedades interfaciales, la presión de vapor y la tensión superficial

2.1.1. Tensión superficial

Hemos definido a la interfase como una película delgada, y totalmente perpendicular a ambas fases en todo punto, si pudiéramos ampliar la zona de la interfase, dejándola perfectamente bien delimitada, podríamos observar, a un lado partículas en el vapor y al otro lado partículas en el líquido, las fuerzas de cohesión de ambas fases atraerán a las moléculas que se encuentren sobre, o muy próximas a la interfase, causando una competencia de fuerzas donde el líquido se ve favorecido, esta superficie experimenta una tensión y tiende a contraerse hacia la fase líquida, lo que reduce la superficie total que ocupa la interfase, la tensión que experimenta la interfase debido a este proceso se conoce como tensión superficial o tensión interfacial[26], en la figura 2.1 podemos observar de manera esquemática dicho fenómeno

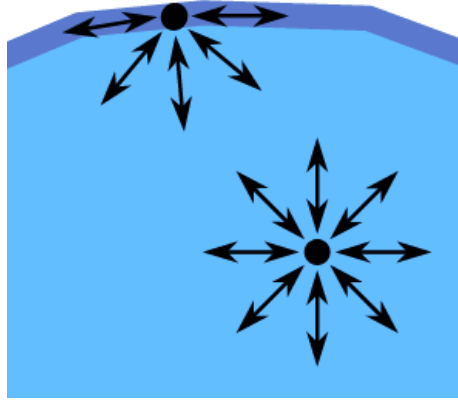


Figura 2.1: Tensión superficial

La tensión superficial, para un sistema cerrado, puede calcularse como una competencia entre las presiones normales a la interfase y las presiones tangenciales a lo largo de la interfase mediante la siguiente expresión:

$$\gamma = \frac{L_z}{2} \left(\langle P_{zz} \rangle - \frac{1}{2} \langle P_{xx} + P_{yy} \rangle \right) \quad (2.1)$$

donde:

- γ representa la tensión superficial
- L_z es el largo de la cara de la caja en la cual está la interfase
- P_{zz} es la presión normal a la interfase
- P_{xx} y P_{yy} son las presiones tangenciales a la interfase

El factor $\frac{1}{2}$ corrige las dos interfases que tenemos debido a las condiciones de frontera periódicas[14], ya que el estudio de estas propiedades lo estamos haciendo mediante un programa de Dinámica Molecular.

2.1.2. Presión de vapor

Cuando tenemos una interfase líquido-vapor, moléculas del líquido pasan hacia el vapor, y a su vez, moléculas de vapor entran al líquido, ver figura 2.2. Cuando el

mismo número de moléculas se intercambian entre ambas fases, se tiene una propiedad llamada equilibrio dinámico, y la presión sobre la interfase es conocida como presión de vapor. La presión de vapor es una forma de cuantificar que tan volátil es un fluido, ya que indica directamente que tan fácil es para una partícula escapar del líquido hacia el vapor, las presiones de vapor altas, favorecen este intercambio, así que los factores que ayuden a aumentar la presión de vapor, volatilizan el sistema de estudio. La presión de vapor está representada por aquellos términos del tensor de presiones que son normales a la interfase.

La presión de vapor puede calcularse a partir de la ecuación del virial, de donde deducimos la siguiente expresión:

$$VP_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^N m_i v_{i\alpha} v_{i\beta} + \sum_{i<j}^N F_{ij} \cdot r_{ij} \quad (2.2)$$

Esta ecuación establece una relación entre la presión $P_{\alpha\beta}$ y las posiciones y velocidades v_i r_{ij} , que son los resultados directos de la simulación molecular.

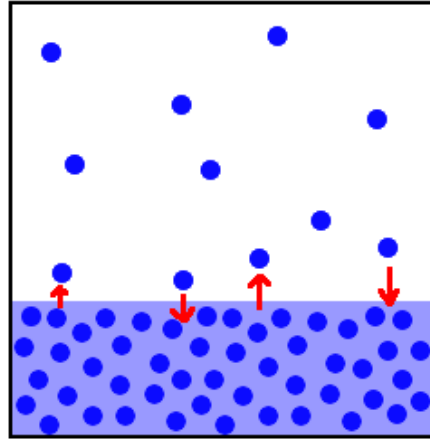


Figura 2.2: Presión de vapor

Para que se forme la fase líquida como una gota, se usa una caja de simulación con dos dimensiones cortas y una larga; la interfase es perpendicular a la dimensión mayor de la caja y esta es la dirección donde se desea conocer la presión de vapor.

2.2. Modelos de potencial

Para desarrollar el estudio de las propiedades interfaciales y la adsorción física en el presente trabajo haremos uso de las interacciones moleculares entre las especies presente en la mezcla a estudiar, para ello a continuación definiremos lo que es un potencial de interacción molecular.

Las interacciones intermoleculares a menudo son representadas por potenciales que cuentan con una parte atractiva y una parte repulsiva, y suelen representar razonablemente bien las propiedades termofísicas de sistemas que se encuentran en la fase fluida.[14][15]

Este tipo de potenciales están sustentados en las fuerzas de Van der Waals, en donde las fuerzas de dispersión de London representan la parte repulsiva y de corto alcance del potencial mientras que las fuerzas dipolo-dipolo son las responsables de la contribución a la parte atractiva y de largo alcance del potencial. Las fuerzas de London tienen su fundamento en la mecánica cuántica, mientras que las interacciones dipolo-dipolo son originadas debido a dipolos instantáneos, esto tiene un efecto sobre la validez del potencial al representar cierto tipo de moléculas, por ejemplo los dipolos permanentes afectan notoriamente la parte atractiva del potencial. [27]

2.2.1. Potenciales efectivos

La derivación de como se determinan ciertos parámetros para el potencial molecular es específico para cada molécula, y por lo tanto, se debe hacer un ajuste numérico que rara vez tiene un fundamento teórico, la gran ventaja que tienen los potenciales efectivos, es que pueden representar propiedades termofísicas para una gran cantidad de sustancias sin necesidad de hacer muchos cambios en los parámetros del potencial. Históricamente, el estudio de los potenciales intermoleculares tiene que ver con el tipo de interacción de las moléculas, y en particular, con que tipo de modelo determina mejor las propiedades del sistema que estamos estudiando. Podemos escribir la energía del sistema mediante el Hamiltoniano: $H(p, q) = \frac{p^2}{2m} + V(q)$, el término $\frac{p^2}{2m}$ representa la parte cinética de la energía, y el segundo termino, que depende únicamente de las posiciones de las partículas, es la energía potencial del sistema, que representan, la interacción intrínseca entre partículas y es característica para cada sistema. En el caso ideal, la contribución de la parte potencial es igual a cero, esto básicamente elimina la interacción entre partículas y deja únicamente las contribuciones debido a la velocidad de las partículas, cuando tenemos altas temperaturas o bajas presiones. En sistemas reales, aparecen contribuciones debido a la interacción entre partículas del sistema. Existen muchos tipos de fuerzas intermoleculares, entre

las que destacan las siguientes:[27]

- Fuerzas electrostáticas
Se originan debido a partículas cargadas, en particular iones e interacción entre dipolos permanentes, cuadripolos y multipolos de orden superior.
- Fuerzas de inducción
Son el resultado de interacción entre dipolos o cuadripolos permanentes y dipolos inducidos debido a polarizabilidad de los electrones de una molécula.
- Fuerzas de atracción, repulsión y dispersión entre moléculas no polares
Originadas por las fuerzas de Van der Waals, que a distancias intermoleculares relativamente grandes son de naturaleza atractiva, y a distancias “cortas” son repulsivas.
- Fuerzas específicas o químicas
Son responsables de la formación de enlaces químicos débiles, son ejemplos de estas fuerzas los enlaces de hidrógeno.

La interacción entre partículas no polares resultaba un problema singular, ya que experimentalmente se median desviaciones considerables con respecto al gas ideal a presiones moderadas, donde en teoría, todavía no había una interacción electrónica suficientemente fuerte como para causar tales desviaciones. En 1930 London demostró que las moléculas no polares, sólo eran tales en periodos de tiempo largos, en condiciones instantáneas, los electrones oscilando alrededor del núcleo se organizaban en configuraciones que generaban una distribución electrónica que originaba un momento dipolar temporal, que a su vez genera un momento dipolar inducido en moléculas vecinas a escalas de tiempo cortas, lo suficiente como para generar una pequeña fuerza atractiva y perturbar el comportamiento del gas. De los trabajos de London se pueden obtener algunos resultados importantes para el estudio de las fuerzas intermoleculares, entre las que destacan que la energía potencial entre moléculas no polares es independiente de la temperatura y varía según la inversa de la sexta potencia de la distancia entre ambas.[27] Una forma cualitativa de estas fuerzas puede verse en la siguiente expresión:

$$V_{atractivo} = -\frac{B}{r^6} \quad (2.3)$$

A distancias cortas, las nubes electrónicas tienden a solaparse, y por efectos de carga van a tener un comportamiento repulsivo, que depende de la estructura electrónica de las dos moléculas conjuntas, sin embargo, en términos generales, la repulsión aumenta

muy rápidamente al reducir la distancia, de hecho aumenta mucho más rápido que las fuerzas atractivas, y por lo tanto las fuerzas repulsivas predominan a distancias cortas, este tipo de fuerzas puede escribirse como:

$$V_{repulsivo} = \frac{A}{r^n} \quad (2.4)$$

Como ya hemos mencionado, la forma del potencial depende de la estructura electrónica del par de moléculas, por lo que en términos generales, el factor n no es un parámetro fijo, usualmente varía entre 8 y 16, garantizando de este modo que sobrepasara la parte atractiva a distancias cortas.

Por lo tanto, para moléculas no polares se puede escribir la interacción intermolecular como una superposición de la parte atractiva (2.3) y repulsiva (2.4) del potencial, esta función se conoce como el potencial de Mie, y puede escribirse de la siguiente manera:

$$V(r) = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^6} \quad (2.5)$$

las constantes A y B dependen de la molécula en particular que se quiera estudiar. B se calcula separadamente para cada una de las contribuciones debido a los dipolos de inducción y dispersión, y A es una constante positiva que depende de la configuración electrónica del par de moléculas.

La ecuación (2.5) representa la energía potencial de un par de moléculas en función de su separación, esta ecuación alcanza un mínimo a una distancia σ , así que podemos reescribir los valores A y B de la ecuación (2.5) como sigue:

$$V(r) = \frac{\varepsilon(n^n/m^m)^{1/(n-m)}}{n-m} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m \right] \quad (2.6)$$

donde $\varepsilon = -V_{min}$ y σ es la distancia intermolecular cuando $V(r)=0$

London ha demostrado que $m = 6$, pero no hay un valor teórico para n ; en el caso en el que n toma el valor de 12, y para moléculas simétricamente esféricas no polares, se puede escribir la ecuación (2.6) de la siguiente forma:

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.7)$$

que es el conocido potencial de Lennard-Jones, la función de energía potencial se escribe en función de la distancia de separación entre moléculas, depende de dos parámetros moleculares, uno energético ε y uno de distancia σ que es la separación intermolecular cuando la energía potencial es nula.[27]

2.2.2. Potencial de Morse

El potencial de Morse fue desarrollado para moléculas diatómicas, como una solución alternativa más eficiente al potencial de oscilador armónico [24][25]

El potencial de Morse puede escribirse a través de la siguiente expresión ,

$$U_M(r) = \epsilon \left[1 - \exp \left\{ \frac{-\ln(2)}{\sqrt[6]{2} - 1} \left(\frac{r}{\sigma} - \sqrt[6]{2} \right) \right\} \right]^2 - \epsilon \quad (2.8)$$

donde r es la distancia de centro a centro entre dos partículas dadas, σ es el radio de la partícula y ϵ es la profundidad del pozo de potencial.

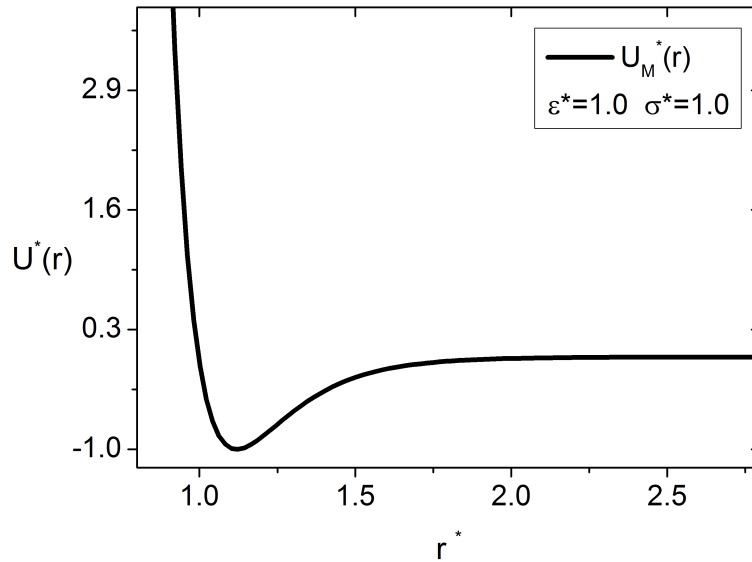


Figura 2.3: Potencial de Morse

El potencial de Morse brinda varias ventajas con respecto al potencial de Lennard–Jones:

- Al ser un potencial de más corto alcance que Lennard–Jones, permite ahorrar tiempo de computo
- Funciona mejor representando moléculas diatómicas, por lo que asemeja muy bien ciertas sustancias reales

Sin embargo, el potencial de Morse tiene desventajas, una de las más notorias es que siendo un potencial biparamétrico, no se puede cambiar la parte atractiva del potencial sin cambiar la parte repulsiva, esto tiene repercusiones al estudiar sistemas donde se requiere analizar de forma independiente los efectos de las partes atractiva y repulsiva del potencial, para resolver este inconveniente se puede añadir a dicho potencial un término que fije la parte repulsiva del modelo, lo cual nos da un grado más de libertad para estudiar de manera independiente los cambios sobre la parte atractiva, la nueva expresión para el potencial de Morse es representada por:

$$U'_M(r) = \xi \epsilon \left(\frac{r}{\sigma} \right)^{NP} + \epsilon \left[1 - \text{Exp} \left\{ \frac{-\ln(2)}{\frac{\sqrt[6]{2}}{2} - 1} \left(\frac{r}{\sigma} - \sqrt[6]{2} \right) \right\} \right]^2 - \epsilon \quad (2.9)$$

En la figura 2.4 comparamos el potencial original de Morse con el que ahora denominamos como potencial de Morse modificado cuando $\xi = 1$ y $NP = 70$.

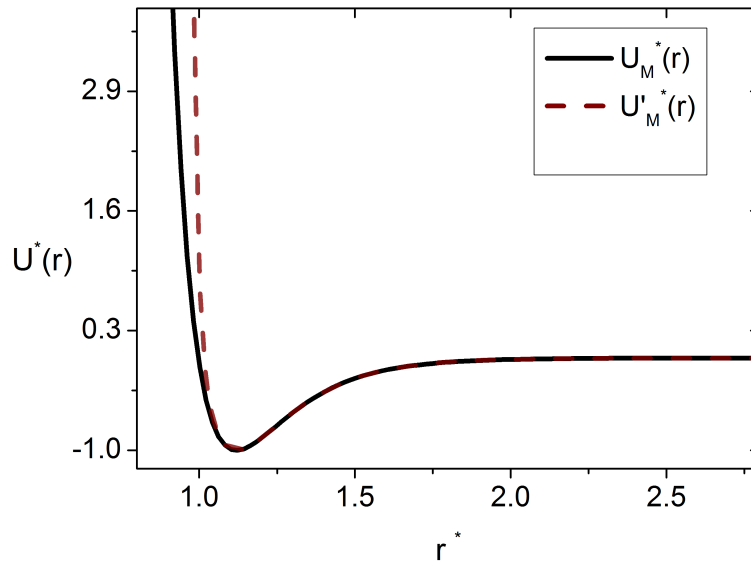


Figura 2.4: Potencial de Morse vs Morse modificado

El término ξ toma los valores de 1 ó 0. El término NP es un parámetro que modula la dureza-suavidad en la parte repulsiva del potencial. La dureza-suavidad respecto a la parte repulsiva del potencial es una forma de decir que tanto permitimos a las nubes electrónicas traslaparse, los valores “grandes” para NP no permiten que las moléculas

se traslapan, asemejando el esquema de esfera dura, sin llegar a representar del todo una esfera dura, ya que sigue existiendo un pequeño traslape. Para el desarrollo de los cálculos de esta tesis usamos un valor de $NP=70$ en la interacción de Morse modificado.

Capítulo 3

Metodología de Simulación

3.1. Simulación molecular

El desarrollo de la física teórica y la implementación de las primeras computadoras, llevaron al desarrollo de nuevas técnicas para la realización de experimentos, basadas en sistemas cuya solución fuera demasiado complicada para resolver analíticamente, y permitieron resolver estos sistemas a través de métodos numéricos. El avance vertiginoso de las computadoras hoy día han hecho posible el desarrollo de una cantidad enorme de operaciones matemáticas, lo que permite el análisis de sistemas cada vez más complejos en tiempos relativamente cortos.

3.2. Dinámica molecular

Una de las formas más difundidas para realizar experimentos computacionales es la Dinámica Molecular, o MD por sus siglas en Inglés, esta técnica consiste básicamente en resolver las ecuaciones de Newton para un sistema de N-partículas interactuantes entre si, permite reproducir propiedades dinámicas de sistemas en equilibrio. La idea detrás de un programa de dinámica molecular es sencilla, encontrar una forma de representar el movimiento e interacción entre las partículas de un sistema dado y hacer evolucionar al sistema hasta que alcanza un estado de equilibrio, en el cual, podemos estudiar el comportamiento del sistema, y caracterizar diferentes propiedades que sean de nuestro interés.[14][15]

Debido a las limitaciones asociadas con el uso de computadoras, tanto las dimensiones de la caja de simulación como el número de partículas que se pueden simular es un número muy reducido, si consideramos que un sistema real tiene en promedio 10^{23}

partículas por mol de acuerdo con la hipótesis de Avogadro, de manera que nosotros no podemos representar un sistema de este tamaño en su totalidad.

Se sabe de acuerdo a la mecánica estadística que las fluctuaciones alrededor del valor promedio para un sistema de N partículas varían como $\sqrt{\frac{1}{N}}$, por lo tanto, entre mayor sea el número de partículas que podamos simular, menores serán las fluctuaciones alrededor del promedio que desvíen nuestra medición

Otro problema asociado con el número limitado de partículas que podemos simular, es la velocidad de ejecución de las operaciones que puede llevar a cabo la computadora, este factor usualmente es proporcional a N^2 , con técnicas avanzadas de simulación y en diferentes sistemas, este factor puede reducirse, pero en general, entre más pequeño el sistema, el tiempo de computo se reduce.[15] Sin embargo, la experiencia dice que sistemas relativamente pequeños son suficientes para representar adecuadamente propiedades termodinámicas de sustancias reales.

Para hacer un programa de dinámica molecular, necesitamos algún algoritmo que nos permita resolver de manera numérica las ecuaciones de Newton para algún sistema dado, partiendo para ello de la 2ª Ley del movimiento de Newton:

$$\underline{F}_i = m_i \frac{d^2 \underline{r}_i}{dt^2} \quad (3.1)$$

Para un sistema dado, podemos calcular las fuerzas de manera independiente, y la fuerza total es la suma de las fuerzas de las partículas individuales, esto es:

$$\underline{F} = \sum_{i=1}^N \underline{F}_i \quad (3.2)$$

por simplicidad de la notación, se tomará en cuenta que la fuerza se calcula para cada partícula, y que es en un espacio tridimensional en el que podemos trabajar independientemente las tres dimensiones espaciales y al final simplemente juntarlas [14], por lo que podemos eliminar las rayas de vector y los subíndices i

$$\underline{F} = -\nabla U(\underline{r}) \quad (3.3)$$

el gradiente $-\nabla U$ significa que estamos trabajando en tres dimensiones, así que podemos escribir la ecuación (3.3) para cada componente:

$$F_x = -\frac{\partial}{\partial x} U(x) \quad F_y = -\frac{\partial}{\partial y} U(y) \quad F_z = -\frac{\partial}{\partial z} U(z)$$

Partiendo de algún potencial que nosotros elegimos, por ejemplo el potencial de Lennard-Jones o el potencial de Morse, podemos conocer la fuerza, y a partir de esta

fuerza es posible considerar la ecuación (3.1) e integrarla para conocer las velocidades y posiciones de las partículas del sistema que estamos estudiando.

Uno de los algoritmos que ofrecen mejores resultados para un número grande de problemas es el Algoritmo de Verlet, en términos generales, es el más simple para integrar numéricamente la 2ª ley de Newton, y usualmente es la mejor opción; de este algoritmo se derivan otros esquemas similares que veremos en secciones posteriores. El algoritmo de Verlet parte de considerar la expansión de Taylor para la posición de una partícula a un tiempo t y escribirlo de tal forma que conociendo la posición en la que la partícula estuvo en el tiempo $t-\Delta t$, podemos calcular su posición a un tiempo $t+\Delta t$ mediante la siguiente expresión:

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{f(t)}{m}\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (3.4)$$

La nueva posición contiene un error que es del orden de Δt^4 , donde Δt es el intervalo de tiempo en nuestro sistema de dinámica molecular. Es importante recalcar que el algoritmo de Verlet no calcula velocidades para encontrar las nuevas posiciones, por ello existe el algoritmo llamado Velocity-Verlet que nos permite calcular las velocidades, necesarias para muchos cálculos de propiedades termodinámicas:

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^2) \quad (3.5)$$

El esquema de Verlet pierde precisión al momento de calcular las velocidades, por lo que la implementación de algoritmos tipo Velocity-Verlet para estimar de forma más precisa la velocidad puede ser una mejor alternativa dependiendo de que tipo de propiedades termodinámicas se quieran medir, y por lo tanto, los resultados que nos interese obtener de la simulación [14]

Una vez que implementamos algún algoritmo para calcular las nuevas posiciones y velocidades de las partículas, podemos iniciar el *loop principal* de todo programa de MD, los pasos a seguir tienen una forma general que no debería ser muy distinta del siguiente esquema:

1. Inicializamos el sistema, damos al programa todos los datos sobre posición y velocidad de las partículas, temperatura, densidad, etc, todas las que sean necesarias para representar el sistema deseado
2. Iniciamos el *Loop Principal*
 - a) Calcular las fuerzas actuando sobre todas las partículas del sistema
 - b) Integración numérica de las ecuaciones de movimiento

- c) Actualizamos datos sobre posiciones y velocidades de las partículas
 - d) Calcular promedios sobre las cantidades deseadas
3. Una vez que el *loop principal* ha corrido sobre el intervalo de tiempo deseado, imprimir resultados y parar el programa

La parte que más tiempo consume para un programa de MD es calcular la fuerza [14], por eso es necesario combinar un potencial y algoritmos de MD que se ajusten a las necesidades del problema que pretendemos resolver, con el fin de ahorrar tiempo de computo y resolver las ecuaciones de Newton de la mejor manera posible.

Es importante recalcar que a pesar de que las ecuaciones de Newton son en principio reversibles, por el hecho de resolverlas de manera numérica, con un error asociado y pérdida de precisión en cada paso de integración, las trayectorias de las partículas que calculemos mediante este método dan como resultado un proceso que es reversible solo unos cuantos pasos a partir del punto en el que nos encontramos, por lo tanto, el sistema no es reversible como tal, las trayectorias y velocidades rápidamente son muy diferentes de aquellas del sistema real que representan. A pesar de esta limitación matemática y teórica, los programas de dinámica molecular han probado dar resultados sumamente precisos y en concordancia con datos experimentales reales. Se dice que las trayectorias calculadas, a pesar de ser diferentes de las reales, hacen trayectorias llamadas “de Sombra” cuyos efectos son equivalentes a los de las trayectorias reales, no existe mayor sostén teórico para sustentar esta afirmación, sin embargo, los buenos resultados obtenidos por las simulaciones de dinámica molecular han sido suficiente evidencia y razón para seguir usándolas para la resolución de problemas.

Como se discutió en apartados anteriores, la parte del programa de MD que más tiempo consume es el cálculo de la fuerza actuando sobre cada partícula, ya que depende de todos los vecinos cercanos a ésta, por lo que si calculamos las interacciones como aditivas entre pares, debemos calcular $N * (N - 1)/2$ distancias y fuerzas para un sistema de N partículas, lo que implica realizar un número de operaciones del orden de N^2 [14].

Los algoritmos a utilizar son de vital importancia al momento de integrar las ecuaciones de Newton, la elección de un “buen” algoritmo no es obvia, ya que existen diversos esquemas que son más apropiados para una simulación que para otras, con base en las necesidades del experimentador. Para lapsos de tiempo largos la precisión es más importante, entre mayor sea el intervalo de tiempo que podemos usar, menos veces hay que calcular la fuerza, lo que reduce el tiempo de cómputo. Este tipo de algoritmos requieren guardar información sobre derivadas de órdenes superiores so-

bre la posición de las moléculas, una consecuencia de esto es que aumenta el uso y almacenamiento en la memoria de la computadora.

Otro factor importante a considerar es la conservación de energía, para esto debemos distinguir entre dos tipos de algoritmos. Los algoritmos que usan derivadas de órdenes superiores suelen calcular muy bien la energía en tiempos cortos, pero tienden a tener una desafortunada tendencia a desplazar los valores para la energía de tiempos largos, en contraste, los Algoritmos tipo Verlet tienden a conservar moderadamente la energía en tiempos cortos, pero sólo un ligero desplazamiento en la energía de tiempos largos.[14]

Es importante recalcar que el objetivo de un programa de MD no es predecir precisamente la trayectoria de las partículas para un sistema determinado, en todo caso, lo que se busca es obtener resultados promedio para alguna cantidad termodinámica que busquemos medir.

Varios algoritmos son equivalentes al de Verlet, por ejemplo el llamado Leap-Frog, este algoritmo evalúa las velocidades cada medio paso de integración, y usa estas nuevas velocidades para calcular las posiciones.

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t v(t + \Delta t/2) \quad (3.6)$$

y la velocidad:

$$v(t + \Delta t/2) = v(t - \Delta t/2) + \Delta t \frac{f(t)}{m} \quad (3.7)$$

El algoritmo de Leap-Frog, al derivarse directamente del algoritmo de Verlet, calcula trayectorias iguales, pero como las velocidades y las posiciones de las partículas no se calculan simultáneamente, no se puede calcular directamente la energía total del sistema.[14]

El algoritmo de Leap-Frog es mejor al de Verlet para calcular las velocidades instantáneas del sistema, los algoritmos tipo Velocity-Verlet acarrearán un error muy grande en el cálculo de las velocidades, por eso el esquema de Leap-Frog resulta ser mejor cuando nos interesa calcular propiedades dinámicas que dependan directamente de la velocidad.

3.2.1. Ensambls

Cada simulación pretende representar un sistema físico real, por lo tanto, debemos poder representar las condiciones “reales” que este sistema presenta a través de grados de libertad del experimento.

Las simulaciones de MD pueden desarrollarse en ensambles tipo microcanónico, canónico, gran canónico o isotérmico-isobárico, el tipo de ensamble a utilizar de-

pende de que es lo que se quiere medir con la simulación, y las necesidades de quien realiza el experimento, con base a los datos que se quieren obtener del mismo. En general, lo importante a la hora determinar el ensamble a utilizar, tiene que ver como ya hemos dicho, con los grados de libertad del sistema, es decir, con las variables termodinámicas que mantendremos constantes en la simulación. Para mantener constante la temperatura y la presión, por ejemplo, se hace uso de termostatos y barostatos respectivamente, y dependen fuertemente del tipo de restricciones que usamos para definirlos.

Para mantener la temperatura constante, se puede tomar el momentum total del sistema, y reescalarlo por algún factor que determinemos, este esquema es llamado isocinético; el algoritmo de Evans & Morriss[22] es uno de los más utilizados. Un problema para mantener la temperatura constante al usar este tipo de algoritmos, es que en un verdadero ensamble canónico, la temperatura no es constante a cada paso, sino que fluctúa alrededor de un valor de equilibrio y solo al momento de promediar cantidades totales, es que tiende a un valor constante, esta sutil diferencia trae problemas al momento de medir cantidades que son sensibles a las fluctuaciones, pero no tiene ningún cambio significativo en la medición de cantidades termodinámicas que dependen sólo de las posiciones de las partículas[22][23].

La presente tesis está implementada en un ensamble canónico(N,V,T) con un algoritmo de Evans & Morris para mantener la temperatura constante y simulamos 2500 moléculas en una caja de simulación de $10 \times 10 \times 90$ radios moleculares

3.2.2. Condiciones de frontera

Para poder garantizar que el experimento computacional recreara adecuadamente las condiciones de un experimento real, debemos tener mucho cuidado al momento de caracterizar las fronteras de nuestra caja de simulación, una forma de hacerlo es usando condiciones de frontera periódicas, para garantizar que el sistema reproduzca bien características macroscópicas como la temperatura o presión del sistema, mismas que son propiedades “de bulto”, y por lo tanto, difíciles de reproducir con un número tan limitado de partículas como los que podemos usar en una simulación convencional[14]

Las condiciones de Frontera periódicas, establecen que si una partícula se mueve en una trayectoria que la coloque fuera de la caja de simulación, esta se reintroduzca a la caja por el extremo opuesto, esto es el equivalente a que si una partícula sale de la caja, otra entra para ocupar su lugar, esto tiene un efecto adicional en lo que se refiere a calcular el potencial, ya que partículas que se encuentren cerca de la frontera, deberían interaccionar con partículas en una caja de simulación vecina, entonces la

interacción se considera con una “imagen” de la partícula que se encuentre en la posición correspondiente en la misma caja de simulación.

Un factor útil para determinar condiciones de frontera, es el radio de corte, este determina a que distancia el potencial es suficientemente “pequeño” como para ser considerado despreciable, y a partir de ese punto, no calcular las interacciones intermoleculares, esto se representa truncando la función de energía potencial al rebasar un valor mínimo, y reemplazándola por cero. A veces este radio de corte se considera a ser una porción esférica alrededor de la partícula sobre la cuál estamos calculando la fuerza, pero la interacción con todas las partículas en la caja de simulación es calculada con base en la imagen más cercana a la partícula en cada dirección, generando un cubo de posiciones alrededor de la partícula donde el potencial de interacción es diferente de cero.

Las condiciones de frontera periódicas ayudan a, virtualmente, aumentar el tamaño de la caja de simulación y el número de partículas que contiene, ya que es el equivalente a replicar la caja de simulación en todas las direcciones espaciales, sin embargo, esta forma de definir las fronteras de la caja de simulación tiene una desventaja para potenciales de largo alcance, debido a la convención de mínima imagen, que definiremos a continuación.[20]

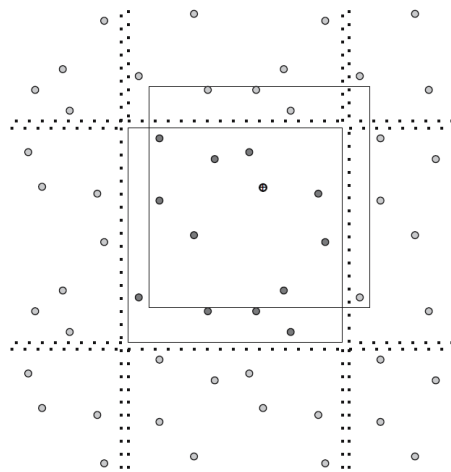


Figura 3.1: Condición de mínima imagen

La convención de mínima imagen (figura 3.1) es una forma de asegurar que las partículas no interaccionaran con ellas mismas, al tener una caja de simulación de un tamaño hasta cierto punto similar al de las partículas, es posible que el potencial de interacción considere que a una distancia, corresponda a un punto que se encuentra

fuera de la caja de simulación, y este a su vez corresponde con un estado anterior de la misma partícula. La energía potencial se obtiene sumando la interacción de una partícula r_i sobre todos sus vecinos r_j , o sus imágenes periódicas (ver figura 3.1). Cuando utilizamos potenciales de corto alcance, las interacciones quedan truncadas muy cerca de la partícula, y este radio de corte es una distancia mucho menor que $L/2$, donde L es el largo de la caja de simulación en cualquier dirección. Si el radio de corte necesita ser mayor que $L/2$, las interacciones de las partículas fuera de la caja, o en cajas vecinas, ya no son despreciables, y las condiciones de frontera periódicas fallan, en estos casos, es necesario utilizar condiciones de frontera que adecuen las necesidades del experimento.

3.2.3. Algoritmos y unidades reducidas

En las simulaciones, es útil expresar cantidades como longitud, masa, temperatura, energía, entre otras, en unidades reducidas, esto ayuda a ahorrar tiempo de computo, ya que en lugar de trabajar con cantidades en algún sistema de referencia arbitrario, trabajamos con unidades adimensionales, y con valores mucho más asequibles que los parámetros reales del sistema. Por ejemplo, para un mismo sistema, los parámetros de una partícula pueden ser números mucho mayores o menores a uno, al empezar la simulación y comenzar a hacer operaciones con los parámetros, el valor de las cantidades obtenidas puede crecer o disminuir muy rápido, hasta alcanzar valores muy grandes o pequeños que agoten la memoria numérica de la máquina. Las unidades reducidas, hacen que las operaciones realizadas sean con valores muy cercanos a 1, de este modo la computadora realiza operaciones numéricas con mayor facilidad. Adicionalmente, los resultados obtenidos deben estar cerca de 1, así que resultados muy grandes, $\gg 10^3$, o pequeños, $\ll 10^{-3}$, muy probablemente son debido a errores al introducir valores o al correr la simulación, de este modo vemos que es más fácil encontrar errores cuando usamos unidades reducidas[14]

Las unidades reducidas, a menudo se expresan en función de tres cantidades base, aunque, no es la única forma de hacerlo, estas cantidades son:

- Longitud (σ)
- Masa (m)
- Energía (ϵ)

y se definen otras unidades útiles

- K_B
Es la constante de Boltzmann
- Tiempo
 $t = \sigma \sqrt{m/\epsilon}$
- Temperatura
 $T = \epsilon / K_B$

Las unidades reducidas se representan con un *, de este modo el tamaño de las partículas reducido se escribe como $\sigma_{ij}^* = \frac{\sigma_i}{\sigma_j}$

Por lo tanto, en el caso $i=j$, el tamaño reducido de $\sigma_{ii}=1.0$, lo que simplifica muchas operaciones matemáticas, ahorrando tiempo de computo.

La energía de interacción entre partículas de la misma especie y la masa reducida, se calculan análogamente al tamaño molecular, otras cantidades se adimensionalizan de forma diferente.

- Potencial de interacción por pares
 $u^* \equiv u/\epsilon$
- Distancia entre pares
 $r^* = r/\sigma$
- Temperatura
 $T^* = T \frac{K_B}{\epsilon}$
- Tiempo
 $t^* = \frac{t}{\sigma \sqrt{m/\epsilon}}$
- Densidad
 $\rho^* = \rho \sigma^3$
- Presión
 $P^* = P \frac{\sigma^3}{\epsilon}$
- Fuerza
 $F^* = F \frac{\sigma}{\epsilon}$

- Tensión superficial

$$\gamma^* = \gamma \frac{\sigma^2}{\epsilon}$$

Un factor importante a considerar en el caso de mezclas, es cual especie se va a considerar para reducir las unidades, ya que esto determina en gran medida como variar los parámetros moleculares durante las simulaciones.

Capítulo 4

Resultados

4.1. Detalles de la simulación

El presente trabajo está implementado en un ensamble Canónico (N,V,T), con un algoritmo de Evans & Morriss[22] para mantener la temperatura constante, para una mezcla ternaria de 2500 partículas cuyas interacciones por pares son consideradas a través de un potencial tipo Morse, las simulaciones fueron desarrolladas en una caja de simulación de $10 \times 10 \times 90$ radios moleculares.

Los parámetros que definen al potencial de Morse son:

- ϵ la energía de atracción entre moléculas de la misma especie.
- σ el radio molecular.
- ξ la “suavidad” de las moléculas.

En total tenemos seis parámetros que se pueden variar en la simulación, de los cuales 3 dependen del sistema termodinámico que estamos estudiando, la temperatura, el volumen y el número total de moléculas. Los tres parámetros restantes son específicos de cada especie y son los que podemos variar para definir la mezcla ternaria.

En el presente trabajo se estudiaron nueve concentraciones para una mezcla ternaria en la cuál los tamaños y la suavidad de las especies son iguales, difiriendo únicamente en su energía.

Se exploraron dos temperaturas reducidas, $T^* = 0,6$ y $0,7$, mientras que para el valor de la energía atractiva en la mezcla se consideraron los siguientes casos:

Caso 1 $\epsilon_A^* = 1.0$ $\epsilon_B^* = 0.5$ $\epsilon_C^* = 0.3$

Caso 2 $\epsilon_A^* = 1.0$ $\epsilon_B^* = 0.5$ $\epsilon_C^* = 0.7$

En el presente trabajo se consideraron únicamente moléculas “duras”, que realmente no modelamos como esferas duras, son partículas cuya repulsión es muy grande.

Una perspectiva a futuro consistirá en estudiar diferentes suavidades para estudiar su efecto sobre las propiedades termodinámicas.

La concentración de la especie más energética se mantuvo constante y fue mayoritaria en todas las simulaciones, ya que al correr pruebas preliminares se comprobó que de otra forma el sistema no forma la fase fluida en el estado deseado y no se observa el fenómeno de adsorción. De las 2500 moléculas simuladas, 1500 correspondieron a la especie A, la especie B y C se les asignaron valores entre 100 y 900 moléculas, aumentando la cantidad de una especie y reduciendo la otra de forma sistemática como puede observarse en la tabla 4.1.

Tabla 4.1: Concentración de las especies de la mezcla ternaria

Especie A		
$N_A=1500$		
Concentración	Especie B	Especie C
	N_B	N_C
Sistema 1	100	900
Sistema 2	200	800
Sistema 3	300	700
Sistema 4	400	600
Sistema 5	500	500
Sistema 6	600	400
Sistema 7	700	300
Sistema 8	800	200
Sistema 9	900	100

Las interacciones entre moléculas de especies diferentes se calcularon mediante las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot[15].

$$\blacksquare \epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B}$$

$$\blacksquare \sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}$$

Las moléculas iniciaron en una configuración tipo red cristalina, con velocidades ajustadas a una distribución Gaussiana a fin de que el sistema alcanzara el equilibrio relativamente rápido.

4.2. Efecto de la energía atractiva

La figura 4.1 nos muestra 3 perfiles de la densidad para el *caso 1* cuando $T^*=0.6$. La especie A forma la gota de líquido sobre la cuál vamos a determinar nuestra interfase, las otras especies forman “picos” de concentración sobre la interfase, lo que es un indicio claro de que el sistema presenta el fenómeno de adsorción.

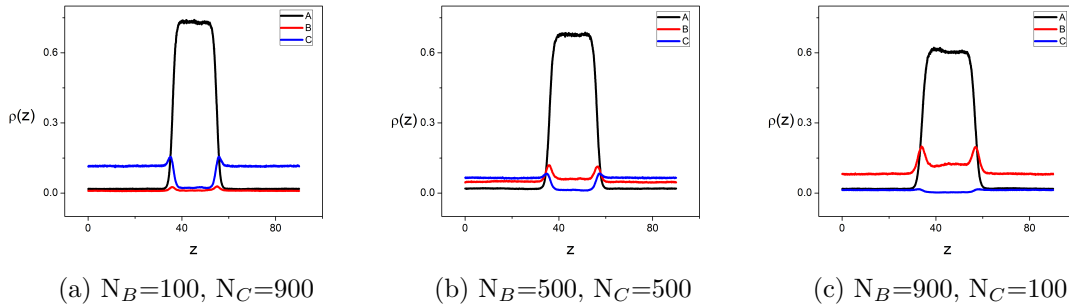


Figura 4.1: Perfiles de la densidad; $T^*=0.6$, $\epsilon_A^*=1.0$, $\epsilon_B^*=0.5$, $\epsilon_C^*=0.3$

En las figuras 4.1a, 4.1b y 4.1c se puede observar que conforme cambia la concentración de la especie B por la especie C, la segunda toma el lugar de la primera en la mezcla, aunque es notorio observar que la especie C mostró hidrofobicidad, al concentrarse en el vapor, y reducir drásticamente su cantidad de moléculas en el líquido, este fenómeno podemos atribuirlo a la baja energía de interacción que definimos para la especie C.

La figura 4.2 nos muestra los sistemas equivalentes a la figura 1 para el *caso 2*, en donde la especie menos energética es la especie B, $\epsilon_B^*=0.5$, en este caso la especie B no muestra la hidrofobicidad que exhibía la especie C en el *caso 1*, una perspectiva interesante radicaría en encontrar la energía de interacción límite a la cual se puede observar este fenómeno.

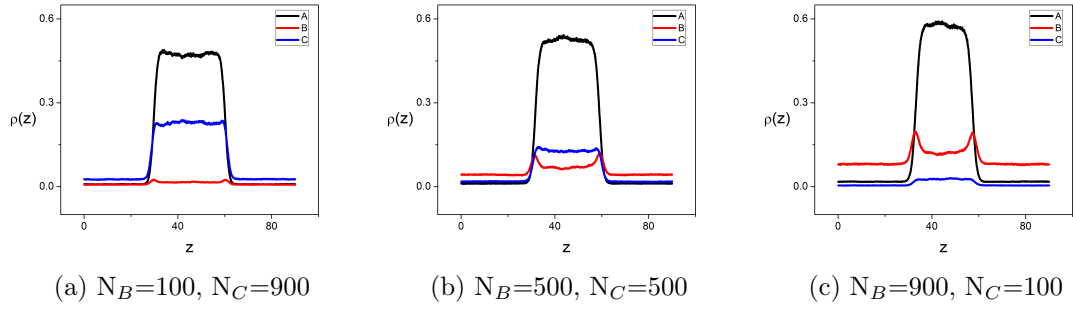


Figura 4.2: Perfiles de la densidad; $T^*=0.6$, $\epsilon_A^*=1.0$, $\epsilon_B^*=0.5$, $\epsilon_C^*=0.7$

Las figuras 4.3a y 4.3b muestran la adsorción relativa de las especies B y C sobre la especie A, como función de la concentración de las respectivas especies en el líquido, representado por χ_{liq} , para el *caso 1* a una $T^*=0.6$. En ambas gráficas se puede notar que conforme aumenta la concentración de la especie en el líquido, aumenta la adsorción, sin embargo, es importante resaltar que la diferencia en la concentración de la especie B y C en el líquido favorece fuertemente a la especie B, de hecho $\chi_{B_{liq}}$ es aproximadamente 67 % mayor que $\chi_{C_{liq}}$, producto de la hidrofobicidad de la especie C.

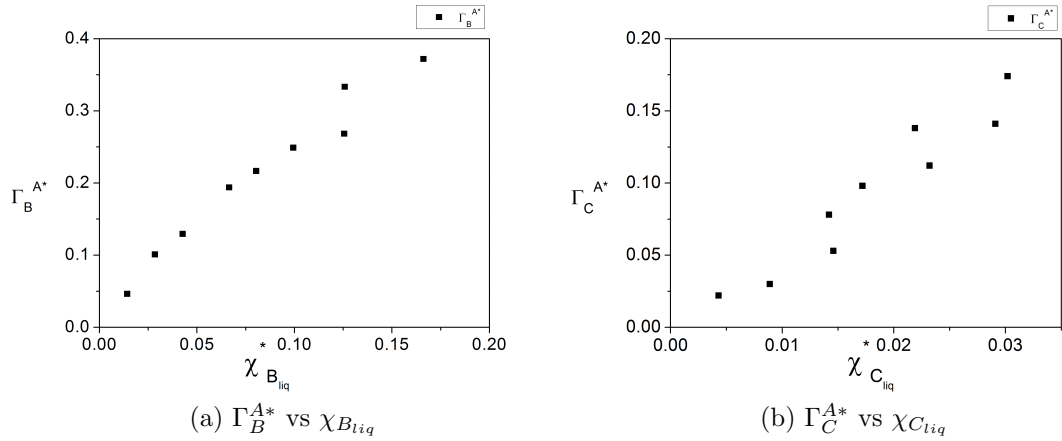


Figura 4.3: Adsorción relativa vs concentración en el líquido. $T^*=0.6$, $\epsilon_A^*=1.0$, $\epsilon_B^*=0.5$, $\epsilon_C^*=0.3$

Analizando el caso en el cuál la concentración de la especie B en el líquido es igual a la de la especie C, podemos ver que la adsorción de B es mucho mayor que la de C, lo cuál tiene sentido, si calculamos la interacción cruzada desde la perspectiva de la regla de combinación de Berthelot[15] en dónde claramente $\epsilon_{AB} > \epsilon_{AC}$.

La figura 4.3 muestra considerable dispersión entre los puntos de la gráfica, este efecto lo podemos atribuir al número limitado de partículas que se usaron en la simulación, el efecto del tamaño finito del sistema es importante para el estudio de mezclas ternarias.

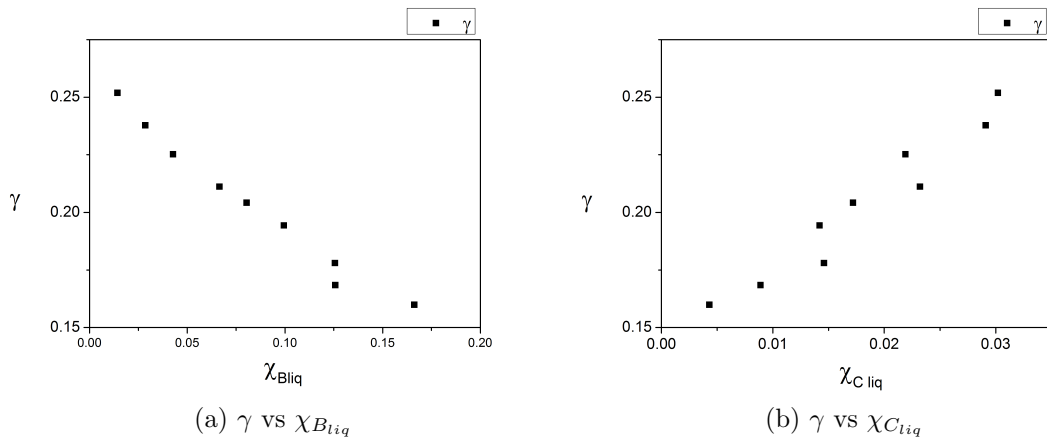


Figura 4.4: Tensión superficial vs concentración en el líquido

En la figura 4.3 podemos observar que cuando hay pocas moléculas de la especie B adsorbidas en A, la tensión superficial es debido a las moléculas de la especie A, lo que aumenta el valor de la misma, ver figura 4.4. Conforme aumentamos la cantidad de moléculas de la especie B, y por lo tanto, la concentración de χ_{Bliq} , la adsorción de B aumenta, y esto contribuye a que γ disminuya, ver figura 4.4a. Con respecto a la especie C, aún cuando su concentración en el líquido es máxima, esta especie es hidrófoba, no le gusta estar en el líquido, por lo que hay pocas moléculas de esta especie adsorbidas en A y no afectan sustancialmente la tensión superficial, de hecho, al aumentar la cantidad de moléculas de C en la simulación, la concentración de χ_{Cliq} se mantiene baja, pero la concentración de χ_{Bliq} disminuye notablemente, lo que aumenta de forma efectiva la cantidad de moléculas de A en el líquido, y promueve altas tensiones superficiales.

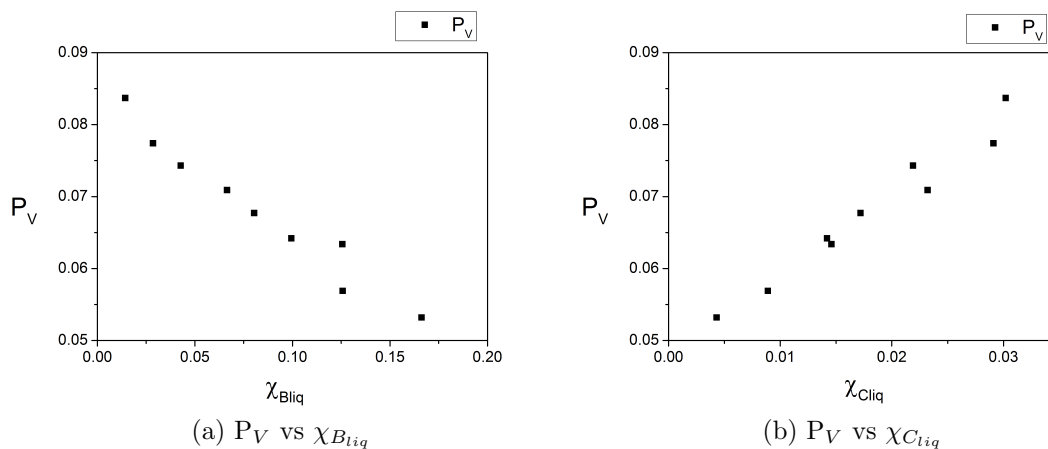


Figura 4.5: Presión de vapor vs concentración en el líquido

La figura 4.5 tiene un comportamiento muy similar a la figura 4.4, ambas gráficas disminuyen al aumentar χ_{Bliq} y aumentan con χ_{Cliq} , este comportamiento puede explicarse estudiando la figura 4.6, donde se muestra el comportamiento de la presión de vapor contra la tensión superficial, se puede notar que al aumentar la tensión superficial, aumenta la presión de vapor, esto es un resultado de la hidrofobicidad de la especie C, que se encuentra primordialmente en la fase del vapor, permitiendo que en la interfase haya más moléculas de las especies A y B, favoreciendo simultáneamente la presión de vapor y la tensión superficial.

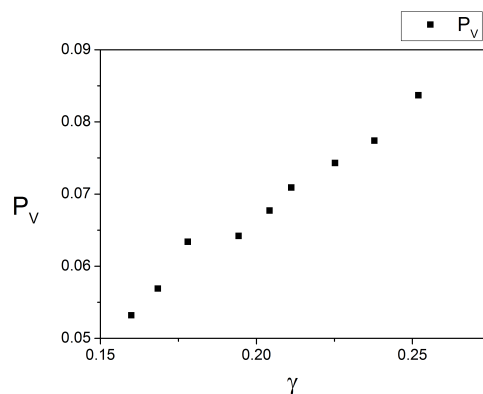


Figura 4.6: Presión de vapor vs tensión superficial

En la figura 4.7 se muestra el comportamiento de la adsorción relativa vs la concentración en el líquido de la especie adsorbida, para los sistemas con energías de $\epsilon_C^*=0.3$ (*caso 1*) y $\epsilon_C^*=0.7$ (*caso 2*). En las figuras 4.7a y 4.7b puede observarse la diferencia entre χ_{Bliq} y χ_{Cliq} del *caso 2* respecto del *1*, para la especie B, la adsorción muestra relativamente poca variación, mientras que para la especie C, los puntos muestran una diferencia considerable, la hidrofobicidad que presenta la especie C en el *caso 1* es producto de esta variación y no aparece en el *caso 2*. En resumen podemos decir que la diferencia energética de la tercera especie no tiene un impacto considerable en la adsorción de la especie B, y en contraparte, para la especie C hay un aumento en la adsorción en el caso donde la energía atractiva es mayor, esto es para el *caso 2* respecto del *caso 1*.

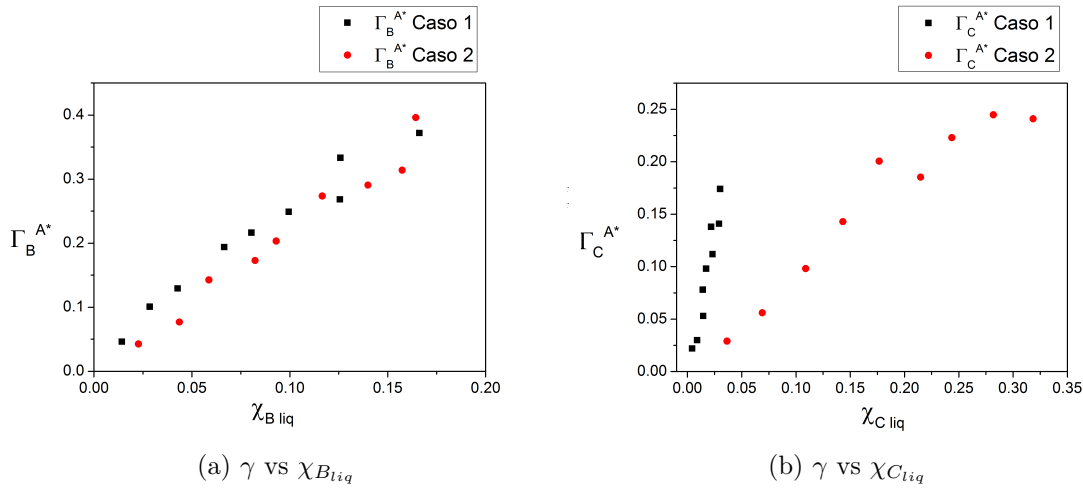


Figura 4.7: Adsorción para los sistemas a diferentes energías

Cuando la tercera especie es más energética, las figuras 4.8a y 4.8b muestran una reducción en la la tensión superficial, y nuevamente dicho cambio no afecta a la especie B de manera considerable, siendo muy parecidos los valores de la tensión superficial para ambos casos.

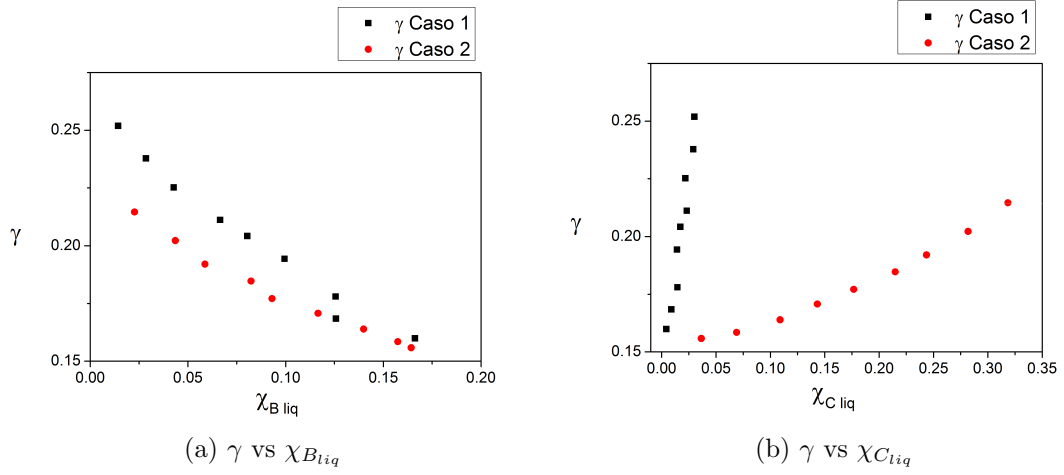


Figura 4.8: Tensión superficial vs concentración en el líquido

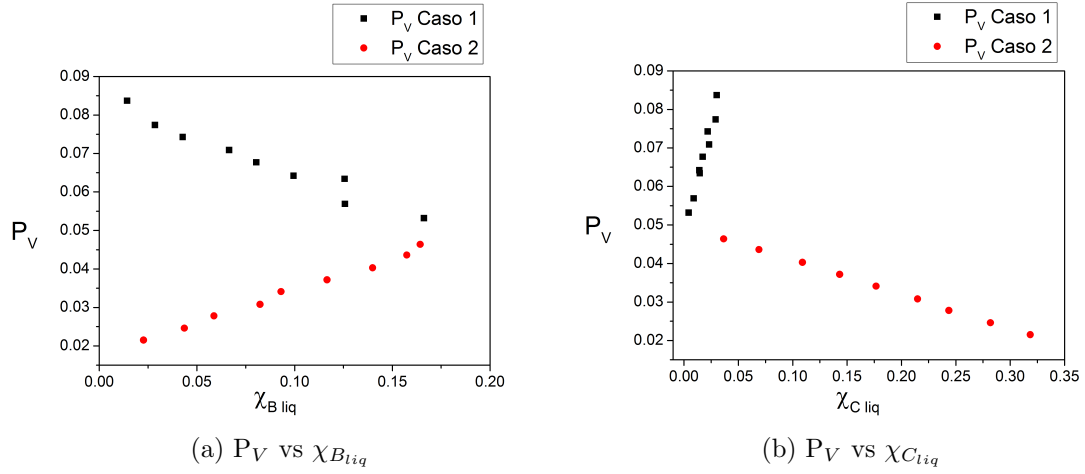


Figura 4.9: Presión de vapor vs concentración en el líquido

Las figuras 4.9a y 4.9b muestran el comportamiento de la presión de vapor contra la concentración en el líquido de las especies B y C, en este caso es notorio que la presión de vapor para la especie B es afectada por el valor que tenga la energía de la tercera especie, cuando esta cuenta con un valor energético pequeño a comparar con

las otras dos especies esta especie es hidrófoba, por lo que la especie C permanece principalmente en el vapor, aumentando de manera efectiva la presión de vapor del sistema, por otra parte, al aumentar el valor energético de esta especie, pierde la hidrofobicidad, y prefiere la fase líquida y deja de favorecer a la presión de vapor.

4.3. Efecto de la temperatura

En las figuras 4.10a y 4.10b puede observarse que cuando la temperatura disminuye, la adsorción relativa se incrementa, esta diferencia es particularmente notoria en los picos de la especie B de ambas gráficas. Las figuras 4.11a y 4.11b muestran de manera cuantitativa este mismo resultado, la temperatura más baja corresponde a valores más altos de adsorción.

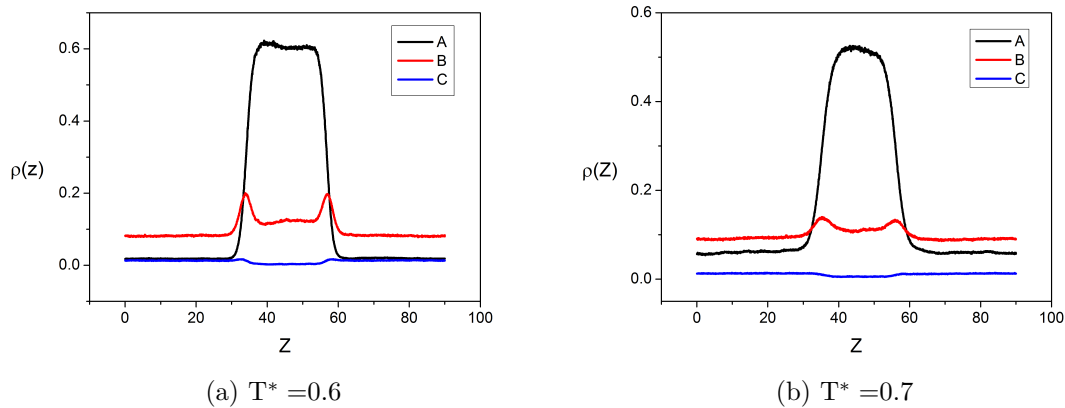


Figura 4.10: Perfil de la densidad para el mismo sistema a dos temperaturas distintas

La tensión superficial y la presión de vapor (figuras 4.12 y 4.13) mostraron comportamientos opuestos ante el cambio de temperatura, ya que la presión de vapor se ve calaramente favorecida a temperaturas altas, mientras que la tensión superficial tiene una notoria disminución al aumentar la temperatura.

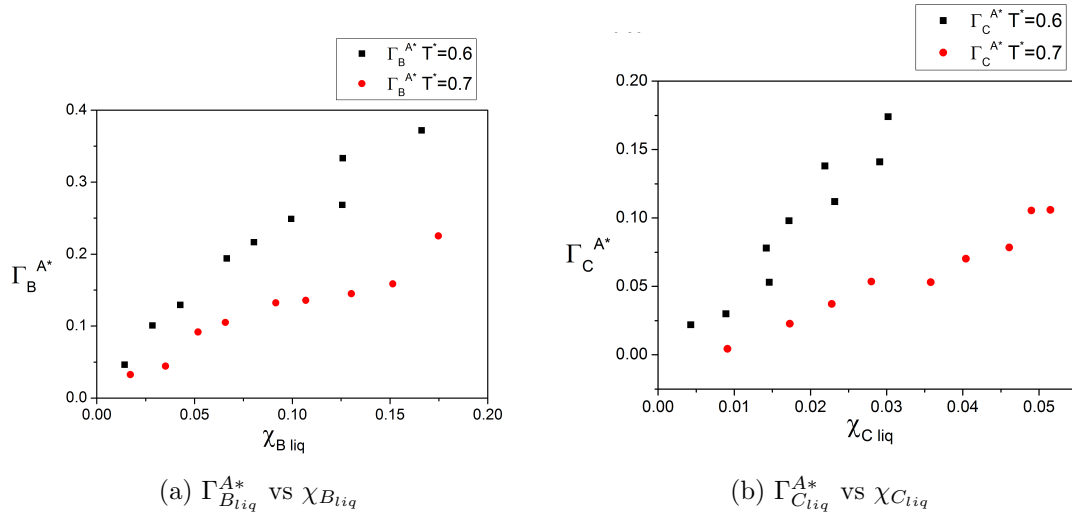


Figura 4.11: Adsorción relativa vs concentración en el líquido, a diferentes temperaturas

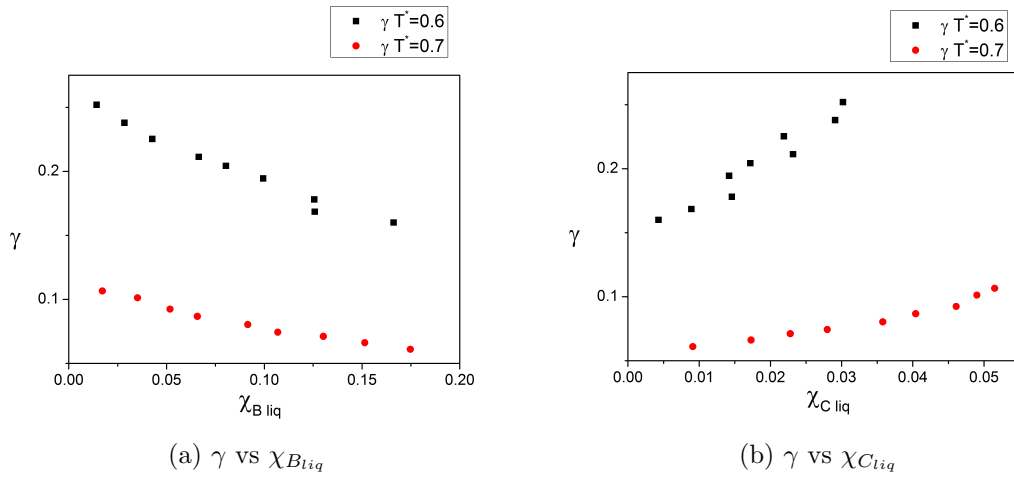


Figura 4.12: Tensión superficial vs concentración en el líquido, a diferentes temperaturas

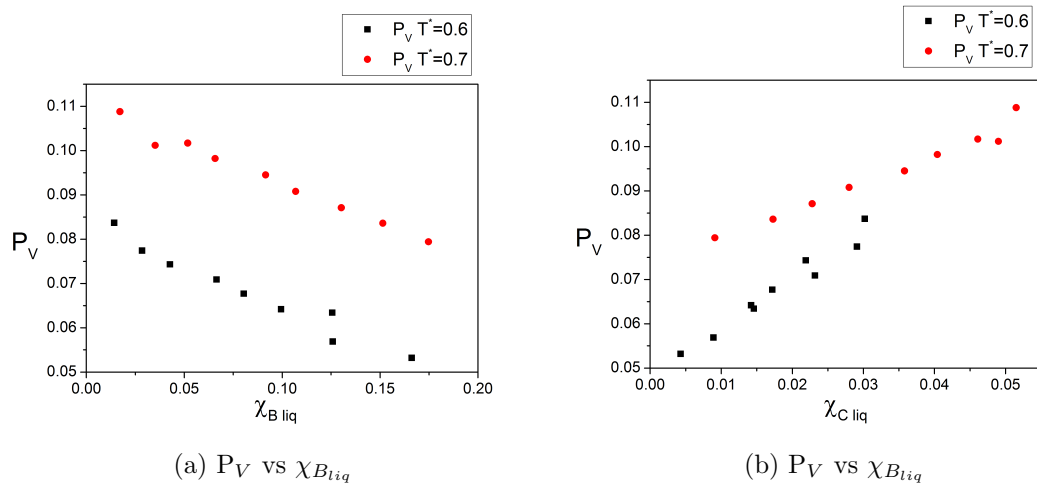


Figura 4.13: Presión de vapor vs concentración en el líquido, a diferentes temperaturas

Conclusiones y Perspectivas

Se estudió el efecto energético de las especies en una mezcla ternaria sobre el fenómeno de adsorción relativa y sobre propiedades interfaciales tales como la tensión superficial, la presión de vapor y la adsorción misma en la interfase liquido-vapor, observando que el fenómeno de adsorción ocurre sobre la especie más energética.

Conclusiones

1. Se encontró que la especie menos energética es la que presenta mayor adsorción y por tanto mayor tensión superficial.
2. Cuando el valor de la energía atractiva es muy “pequeña” comparada con las otras especies, dicha especie presenta hidrofobicidad en la mezcla, como consecuencia el número de moléculas de dicha especie en la parte líquida de la coexistencia fue menor respecto de la otra especie adsorbida.
3. Al observar los perfiles de la densidad a ciertas concentraciones se observó una aparente adsorción entre las especies de menor valor energético.
4. Se encontró que a temperatura bajas el fenómeno de adsorción se magnifica, lo cual puede observarse de manera cualitativa en los picos que dan cuenta de la adsorción de moléculas en la interfase en los perfiles de la densidad.
5. Cuando la temperatura es baja la tensión superficial aumenta y la presión de vapor disminuye.

Perspectivas

1. Estudiar el efecto de los tamaños de las especies involucradas en la mezcla sobre la adsorción relativa, así como las posibles combinaciones de la dureza/suavidad de las moléculas presentes en la mezcla.

2. Encontrar el valor energético crítico para el cual la especie menos energética presenta la hidrofobicidad mencionada antes.
3. Encontrar el valor apropiado de los parámetros moleculares del modelo utilizado a fin de reproducir propiedades interfaciales de mezclas ternarias formadas por moléculas reales.

Bibliografía

- [1] Gupta M. C., *Statistical Thermodynamics*, John Wiley & Sons, 1990
- [2] Telo da Gama, M.M., Evans, R., “The Structure and Surface Tension at the Liquid-Vapour Interface Near the Upper Critical End Point of a Binary Mixture of Lennard-Jones Fluids I: The Two Phase Region”, *Molecular Physics*, 48, 229-250, 1983
- [3] Telo da Gama, M.M., Evans, R., “The Structure and Surface Tension at the Liquid-Vapour Interface Near the Upper Critical End Point of a Binary Mixture of Lennard-Jones Fluids II: The Three Phase Region and the Cahn Wetting Transition”, *Molecular Physics*, 48, 251-266, 1983
- [4] Lee D.J., Telo da Gama M. M., and Gubbins K. E., “Adsorption and Surface Tension Reduction at the Vapor–Liquid Interface”, *Journal of Physical Chemistry*, Vol 89, No. 8, 1985
- [5] Almeida, B. S. and Telo da Gama M. M., “Surface Tension of Simple Mixtures: Comparison between Theory and Experiment”, *Journal of Physical Chemistry*, 93, 4132, 1989
- [6] López-Rendón, R., Alejandre, J., “Molecular Dynamics Simulations of the Solubility of H₂S and CO₂ in Water”, *Journal of the Mexican Chemical Society*, 52, 2008
- [7] Stewart, E., Shields, R.L., Taylor, R.S., “Molecular Dynamics Simulations of the Liquid/Vapor Interface of Aqueous Ethanol Solutions as a Function of Concentration”, *Journal of Physical Chemistry*, B107, 2333–2343, 2003
- [8] Rosen M. J. , “Relationship of structure to properties in surfactants. III. Adsorption at the solid-liquid interface from aqueous solution”, *Journal of the American Oil Chemist Society*, 52, 431, 1975

- [9] Gregg S. J. & Sing K. S. W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, 2^aEd., 1982
- [10] Martín-Marínez J. M., *Adsorción Física de Gases y Vapores por Carbones*, Universidad de Alicante, Sin Año
- [11] Adamson A. W. & Gast A. P., *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons, 1997
- [12] US EPA'S AP-42, Compilation of Air Pollutant Emission Factors
- [13] "Carbon Dioxide Enhanced Oil Recovery", *U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory*, 2010
- [14] Frenkel D. & Smit B., *Understanding Molecular Simulation, From Algorithms to Applications*, Academic Press, 2002
- [15] Allen M. P. & Tildesley D. J., *Computer Simulations of Liquids*, Clarendon Press Oxford, 1991
- [16] Galicia-Pimentel U. F., Osorio-González, D. and López-Lemus J., "On the morse potential in liquid phase and at liquid-vapor interface", *Revista Mexicana de Física*, 52 (5), 422, 2006
- [17] García-Colín S. L., *Introducción a la Física Estadística*, El Colegio Nacional, 2008
- [18] Huang K., *Statistical Mechanics*, John Wiley & Sons, 2^aEd., 1987
- [19] Greiner W., Neise W. & Stöcker H., *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Springer, 1995
- [20] Fehske H. Schneider R., Weiße A., *Computational Many-Particle Physics*, Springer, 2008
- [21] Goldstein H., *Mecánica Clásica*, Reverté, 2^aEd., 2002
- [22] Evans D.J. & Morriss G.P., *Statistical Mechanics of Non-Equilibrium Liquids*, Academic Press, 1990
- [23] Nosé S., "A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics method", *Journal of Chemical Physics*, 81:511-519, 1984

- [24] Morse P. M., “Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels”, *Physical Review*, Volume 34, 1929
- [25] Longjiu Cheng & Jinlong Yang, “Modified Morse Potential for unification of the pair interactions”, *The Journal of Chemical Physics*, 127, 125104, 2007
- [26] Reid R. C., Prausnitz J. M., & Poling B. E, *The properties of Gases & Liquids*, McGraw-Hill, 4^aEd., 1987
- [27] Prausnitz J. M., Lichtenthaler R. N., Gomes de Azevedo E., *Termodinámica Molecular de los Equilibrios de Fase*, Prentice Hall, 3^aEd., 2000
- [28] Zemansky M. & Dittman R., *Calor y Termodinámica*, McGraw-Hill, 6^aEd., 1985